

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-065710

(43)Date of publication of application : 10.03.1995

(51)Int.Cl.

H01J 9/02

H01J 1/30

(21)Application number : 05-213744

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 30.08.1993

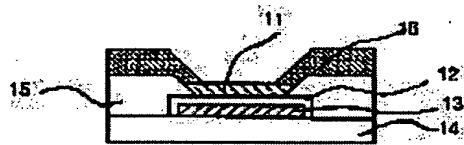
(72)Inventor : SUZUKI MUTSUZOU  
KUSUNOKI TOSHIKI  
AIDA TOSHIYUKI  
SASAKI SUSUMU  
YAGUCHI TOMIO  
NARISEI TADASHI  
YAMADA EMIKO

## (54) MIM STRUCTURE ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the quality of a film and raise the emission rate for an electron emission element and heighten the performance for other MIM structure elements by anodizing an insulating layer in specified formation current density range and metal in specified oxidation speed range respectively.

CONSTITUTION: Al is formed by 15nm as a lower electrode 13 on an insulating substrate 14 by RF magnetron sputtering or the like. This is put in formation liquid being made by neutralizing for example, 1-3% tartaric acid aqueous solution with ammonium water and diluting it with ethylene glycol, and it is anodized with a platinum wire as a cathode. At this time, formation current density is 0.0001-0.1A/m<sup>2</sup>, and oxidation speed is 0.0002-0.2nm/min. An insulator such as SiO<sub>2</sub> is deposited by 50nm on the formed insulating layer 12, and this is defined as a protective layer 15. Furthermore, Au is film-formed by about 5nm by vapor deposition method or the like, and this is defined as an upper electrode 11, and hereon Au, Al, etc., are deposited by about 50nm so as to make an electrode terminal 16.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3390495  
[Date of registration] 17.01.2003  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-65710

(43)公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

H O 1 J 9/02  
1/30

識別記号

庁内整理番号

B 7354-5E  
B

FI

### 技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-213744

(22)出願日 平成5年(1993)8月30日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 鈴木 睦三

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 楠 敏明

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 会田 敏之

東京都国分寺市東荻ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

**最終頁に続く**

(54) 【発明の名称】 MIM構造素子およびその製造方法

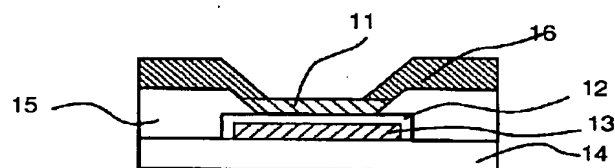
(57) 【要約】

【目的】MIM型電子放出素子などのMIM構造素子の特性向上をはかる。

【構成】金属の陽極酸化により絶縁層を形成する際、化成電流密度を $0.0001\text{ A/m}^2$ 以上かつ $0.1\text{ A/m}^2$ 以下に制限して、酸化速度を遅くする。

【効果】膜質の良い絶縁膜を得ることができ、電子放出素子に適用すると、高い放出比が得られる。MIMダイオードなどの電子素子に適用すると低リーク電流特性など優れた特性を実現できる。

图 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】金属1、絶縁層、金属2の3つ以上の層を積層した構造を有する素子において、前記絶縁層を0.0001 A/m<sup>2</sup>以上で0.1 A/m<sup>2</sup>以下の化成電流密度で金属1を陽極酸化することにより形成することを特徴とするMIM構造素子の製造方法。

【請求項2】金属1、絶縁層、金属2の3つ以上の層を積層した構造を有する素子において、前記絶縁層を毎分0.0002 nm以上かつ毎分0.2 nm以下の速度で金属1を陽極酸化することにより形成することを特徴とするMIM構造素子の製造方法。

【請求項3】請求項1および2において金属1としてアルミニウム(A1)を用いたMIM構造素子の製造方法。

【請求項4】請求項1および2において金属1としてタンタル(Ta)、チタン(Ti)を用いたMIM構造素子の製造方法。

【請求項5】金属1、膜厚6 nm以下の絶縁層、金属2を積層させ、前記金属1と金属2との間に電圧を印加することにより、金属2の表面から真空中へ電子を放出させるMIM構造素子。

【請求項6】請求項5において金属1として高配向膜または単結晶膜を用いたMIM構造素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高品質な絶縁層を必要とするMIM構造電子デバイス、例えば電子源に用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】金属-絶縁層-金属の積層構造は、MIMダイオードやMIM電子放出素子等において鍵となる部分であり、特に絶縁層の膜質を高めてリーク電流を低減したり、絶縁耐圧を高めることが求められている。以下、電子放出素子を例に従来の技術を説明する。

【0003】図2にMIM構造を電子放出素子として動作させた時の原理図を示す。上部電極11と下部電極13との間に電圧を印加すると、絶縁層12内の電界のため、下部電極13中のフェルミ準位近傍の電子はトンネル現象により障壁を透過し、絶縁層12、上部電極11の伝導帯へ出現する。これらの電子のうち、上部電極11の仕事関数 $\phi$ 以上のエネルギーを有する電子は、真空中に放出されることになる。現在までに、Au-A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al構造においてこの原理による電子放出が観測されている。この電子源は、上部電極11の表面が環境ガスの付着により汚染して仕事関数 $\phi$ が変化しても電子放出特性には大きな影響がない、などの電子源として優れた性質を有しており、新型電子源として期待されている。

【0004】この電子源を製作する際は、絶縁層の作製が重要なポイントである。絶縁層の作製方法には、絶縁

層構成物質の蒸着や、酸素ガス雰囲気中で金属蒸着させる反応性蒸着法の他に、下部電極11を酸化液中で陽極酸化法により酸化する方法が用いられている。Au-A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al構造の電子放出素子を陽極酸化法で形成する際、陽極酸化速度を決める化成電流密度を0.25 A/m<sup>2</sup>と小さくすると、電子放出特性が向上することが報告されている。(ヴィド・クーシェ・マンズ、45巻、ナンバー253、233~249頁、1990年、Vide Couches Minces, Vol. 45, No. 253, pp. 233 - 249 (1990))。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】MIM電子放出素子の性能を表す特性として、上部電極11-下部電極13との間にダイオード電圧を印加した際に、上部電極11-下部電極13との間に流れる電流(ダイオード電流I<sub>d</sub>)と上部電極11から真空中に放出される放出電流I<sub>e</sub>との比(放出比)、I<sub>e</sub>/I<sub>d</sub>がある。放出比が大きいほど効率が良い電子放出素子である。しかし、上記の作製方法で得られたMIM電子放出素子では、(1/10<sup>5</sup>)オーダーの低い放出比しか得られなかった。

【0006】このように、放出比が低くなる原因は、下部電極13と絶縁層12との界面の障壁をトンネリングにより透過した電子のうち大部分が、絶縁層12内の伝導帯中を通過する際に結晶格子との散乱などによりエネルギーを失い、上部電極11と真空界面の障壁(仕事関数 $\phi$ )を越せなくなってしまうためである。また、絶縁層12の膜質がさらに悪い場合には、トンネリングによる透過以外にリーク電流も流れる。リーク電流は絶縁層12内の導電性経路をオーミックに流れるものなので、運動エネルギーが低く、電子放出には寄与しない。このように、MIM電子放出素子における放出比が低い原因は、絶縁層の膜質が悪いためであった。

【0007】本発明は、絶縁層の膜質を向上させて、電子放出素子においては放出比を高め、その他のMIM構造素子においてはリーク電流の低減など素子特性の向上を図ることを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】陽極酸化の際の化成電流密度を0.1 A/m<sup>2</sup>以下にして、酸化速度を0.2 nm/min以下にすることにより、絶縁層の膜質を向上させることができる。これをMIM電子放出素子に適用すると、放出比は1×(1/10<sup>3</sup>)となり、従来よりも1桁高めることができる。

## 【0009】

【作用】下部電極13としてAlを用いて、それを陽極酸化してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる絶縁層12を形成し、さらに上部電極11を形成してMIM電子放出素子を作製する。下部電極13、上部電極11の膜厚はそれぞれ15、10 nm程度である。この膜厚は一例であることは言うまでもない。絶縁層12の膜厚は3~10 nm程度

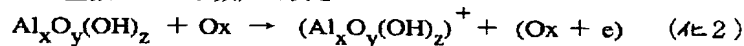
である。

【0010】この陽極酸化過程を詳述する。化成液としては、例えば、1～3%の酒石酸水溶液をアンモニア水で中和し、エチレングリコールで希釈したものを用いる。この化成液にA1の下部電極13を陽極として、白金線を陰極として挿入し、両者の間に一定電流 $I_0$ を流す。化成液に浸っている下部電極13の面積 $S$ （すなわち、酸化される面積）で $I_0$ を除した、 $J_0 = I_0 / S$ （化成電流密度）により酸化の速度が支配される。

【0011】図3に陽極酸化時の、陽極－陰極間電圧（化成電圧 $V$ ）と陽極－陰極間に流れる電流との関係を示した。縦軸は化成電流密度 $J$ をとった。酸化の初期で



【0014】ここで、 $(Al^+)$ は遊離した $Al^+$ イオンではなく、電極上で電子が不足した状態にある原子を示す。すると、化成液中の種々の化学種との反応により、 $Al_xO_y(OH)_z$ （ $x, y, z$ は整数または小数）で表さ



【0016】によって、 $Al$ がさらに酸化される。このプロセスのくり返しにより、 $Al$ が3価まで酸化されると、熱力学的に安定な状態である $Al_2O_3$ になる。したがって、酸化プロセスを十分ゆっくりと進行させれば、熱力学的に安定な $Al_2O_3$ が得られるが、速度が速いと、酸化膜中に $Al_xO_y(OH)_z$ という不完全な形の化合物が残ってしまう。これは、膜質を劣化させる。また、酸化速度を速くすると、酸化膜中にピンホール等もできやすい。これは上部金属11－下部電極13間のリーク電流を増加させることになる。

【0017】（化1）、（化2）の反応が起こると、 $Al$ 電極から化成液に電子が移動するので、陽極－陰極間に電流が流れる。逆に言うと、外部回路に電流を流さなければ、（化1）、（化2）の反応が起こらないので、酸化プロセスは進行しない。これが、化成電流密度 $J_0$ を小さくすることにより、酸化速度を遅くし、膜質の向上を実現する原理である。

【0018】図4は、上記の方法で作製した電子放出素子について放出比を測定した結果である。横軸には、化成電流密度 $J_0$ をとってある。この図から明らかなように、 $J_0 > 0.1 A/m^2$ では、放出比にバラツキも多く、値も低い。 $J_0 \leq 0.1 A/m^2$ とすると放出比のバラツキが小さくなり、 $1 \times (1/10^4)$ 以上という高い放出比が再現性よく得られるようになっている。さらに、 $1 \times (1/10^3)$ という高い放出比が得られる場合もある。これは、 $J_0 \leq 0.1 A/m^2$ では、酸化速度が十分に遅いために、熱力学支配に近い状況になっているために、バラツキが少なく、高品質な絶縁膜ができることを示している。

【0019】図5は、化成電流密度 $J_0$ と酸化速度との

は、外部回路で化成電流密度 $J$ を $J_0$ に保つ。すると、化成電圧 $V$ は上昇を続ける。化成電圧 $V$ が所望の膜厚に対応する電圧値に達したところで（図3中のA点）、外部回路を定電流回路から定電圧回路を切り替える。すると、化成電流密度 $J$ が徐々に低下していく。 $J$ が十分小さくなったら、陽極酸化プロセスを終了する。

【0012】ここで、 $Al$ を陽極とした場合を例にして、陽極酸化中の陽極表面での反応を述べる。化成液中の酸化剤 $Ox$ は、次の反応により $Al$ から電子を引き抜く。

【0013】

【化1】

れるような化合物が生成する。さらに電極反応：

【0015】

【化2】

関係を示したものである。ここで酸化速度とは、図3で酸化開始後から時刻 $A$ までの時間を $t_1$ 、酸化膜厚を $d$ とした時、 $d/t_1$ として定義している。上記のメカニズムから予想されるように、酸化速度と化成電流密度とはほぼ比例している。図5からわかるように、 $J_0 < 0.1 A/m^2$ という条件は、酸化速度を $0.2 nm/min$ 以下にすることに他ならない。

【0020】 $J_0$ と酸化速度とがほぼ比例するので、 $J_0 = 0.0001 A/m^2$ にすると酸化速度は、 $0.0002 nm/min$ となり、 $2 nm$ 酸化するのに $160$ 時間要するようになる。これだけ長時間にわたって陽極酸化を続けると、逆に化成液中の残留不純物の影響により膜質の劣化が起こる。したがって、化成電流密度は、 $0.0001 < J_0 < 0.1 A/m^2$ の範囲に設定するとよい。

【0021】なお、前述のように酸化速度は電極から流れる電流、すなわち外部回路を流れる電流で支配されているので、図3に示したデータは使用する化成液の種類に依存しない。したがって、化成液として、例えば、酒石酸アンモニウム水溶液や、クエン酸アンモニウム水溶液、シュウ酸アンモニウム水溶液などを用いた場合も上記の化成電流密度の条件は同じである。

【0022】前述のように、MIM電子放出素子における放出比は、絶縁層の膜質の良否を示す指標にもなっているので、本発明によって作られたMIM構造素子は、電子放出素子以外、たとえばMIMダイオードなどの場合でも特性の向上を図ることができる。

【0023】

【実施例】本発明の一実施例を図1を用いて説明する。絶縁性の基板14上に下部電極13として $Al$ を $15 nm$

m形成する。Alの形成には、例えばRFマグネトロンスパッタリングを用いる。これを前述の組成の化成液に置いて、白金線を陰極として陽極酸化を行う。化成電流密度 $J_0$ は、 $0.05\text{ A/m}^2$ に制限する。この陽極酸化により絶縁層12が形成できる。次に、 $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの絶縁体を化学気相蒸着法(CVD法)などにより50nm程度の膜厚で蒸着し、保護層15とする。続いて、RFマグネトロンスパッタリングや蒸着法によりAuを5nm程度成膜し、上部電極11とする。さらに、50nm程度のAu、Alなどを蒸着して電極端子16とする。このようにして作製したMIM型電子放出素子を、真空度 $1 \times (1/10^7)$  Torr程度の真空槽内に置いて、下部電極13をアース電位として、電極端子16、すなわち、上部電極11に $+5 \sim 7\text{ V}$ 程度の電圧を印加すると、下部電極13から上部電極11に向かってトンネル電流が流れ、真空中に電子放出が起こる。なお、本実施例において、下部電極13として高配向膜、または単結晶膜を用いると、それを陽極酸化して形成した絶縁層12の特性は一層向上し、より高性能な電子放出素子が得られる。

【0024】本発明の方法により作製した絶縁層は膜質が優れているために、膜厚を薄くしても電子放出素子として動作させることができる。MIM電子放出素子においては、絶縁層12内に印加される高電界によるトンネル電流を利用しているので、絶縁層膜厚を薄くすると上部電極11と下部電極13の間に印加する電圧(ダイオード電圧 $V_d$ )を小さくしても絶縁層内に十分な電界が印加されることになるので、十分な放出電流が得られる。

【0025】上記の実施例に述べた方法で、絶縁層12の膜厚を5nmとすると、上部電極11-下部電極13間に5Vの電圧を印加した時の絶縁層内電界が $1\text{ MV/cm}$ となり電子放出が起こる。このようにダイオード電圧を低電圧化すると放出電子のエネルギー分散が小さくなるという利点がある。

【0026】上部電極11に例えばAuを用いると、上部電極11と真空との界面の障壁(仕事関数)は4.7V程度なので、 $V_d=5\text{ V}$ で動作させた場合には、エネ

ルギー分散が0.3V程度と小さくなる。このように、絶縁層12の膜厚を6nm以下にすると大きなメリットがあるが、従来の絶縁層の形成方法では、絶縁耐圧が不足しているために10nm~20nm程度の膜厚を必要としていた。

【0027】ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス、第45巻、ナンバー1、119~125頁、1974年(Journal of Applied Physics, Vol. 45, No. 1, pp. 119~125 (1974))では膜厚6.5nmのMIM電子放出素子が報告されているが、これは絶対温度200K以下の低温では動作するが、室温で動作させると直ちにフォーミングしてしまい、放出電子の電流量にノイズが含まれる不安定な動作モードになってしまう。

【0028】これに対し、上記の実施例で述べた方法で、絶縁層12の膜厚を5.5nmとしたMIM電子放出素子を製作した場合は、 $V_d=5.5\text{ V}$ で動作させると室温においても安定な電子放出が観測され、低エネルギー分散の電子ビームを得ることができた。

【0029】

【発明の効果】以上のように、陽極酸化法による絶縁膜形成プロセスにおいては、化成電流密度を $0.1\text{ A/m}^2$ 以下に制限して、酸化速度を遅くすることにより、絶縁層膜質の向上を図り、MIM構造素子の高性能化が図れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により作製した電子放出素子の構造を示す断面図。

【図2】MIM型電子放出素子の動作原理の説明図。

【図3】陽極酸化過程での化成電流と化成電圧の変化を示す特性図。

【図4】化成電流密度と放出比との相関を示す特性図。

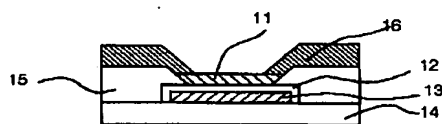
【図5】化成電流密度と酸化速度との関係を示す説明図。

【符号の説明】

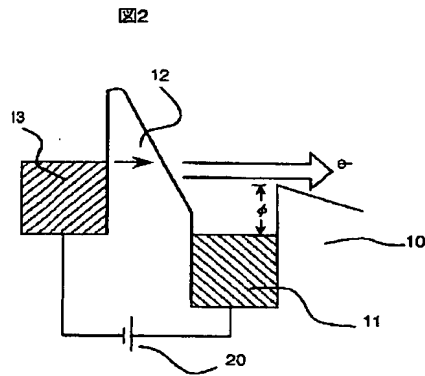
10…真空、11…上部電極、12…絶縁層、13…下部電極、14…基板、15…保護層、16…電極端子、20…電源。

【図1】

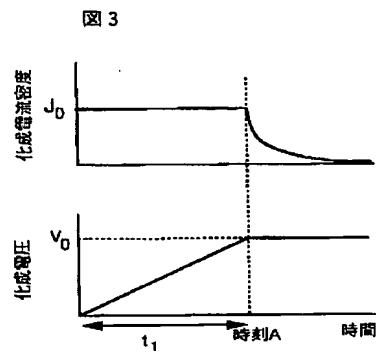
図1



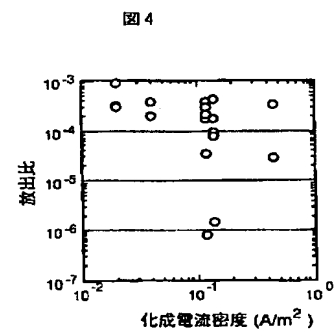
【図2】



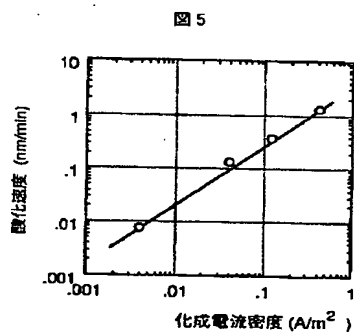
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 進  
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内  
(72)発明者 矢口 富雄  
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 成清 正  
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内  
(72)発明者 山田 絵実子  
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内